Ueber das

β-Lacton

der

Isopropylnitrophenylmilchsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der k. b. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Wilhelm Hess

aus St. Goarshausen.

MÜNCHEN, 1884.

Druck von M. Ernst (vorm. G. Pollner).

Ueber das

β-Lacton

der

Isopropylnitrophenylmilchsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der k. b. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Wilhelm Hess

aus St. Goarshausen.

MÜNCHEN, 1884.

Druck von M. Ernst (vorm. G. Pollner).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554606_0110

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Baeyer, für das gütige Wohlwollen, dessen ich mich von seiner Seite zu erfreuen hatte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Desgleichen ist es mir angenehme Pflicht, Herrn Dr. Alfred Einhorn, Privatdocent in Darmstadt, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für seine thatkräftige Unterstützung auf's herzlichste zu danken.

München, im Juli 1884.

Unter den vielen werthvollen Resultaten, welche wir den Untersuchungen Fittig's über die ungesättigten Säuren verdanken, steht zweifellos obenan die Entdeckung einer Klasse von Körpern, welche man nach Fittig's Vorschlag als Lactone bezeichnet, und welche, wie das eingehende Studium ihrer Eigenschaften und Umwandlungen ergeben hat, als innere Anhydride von Oxysäuren aufzufassen sind, entstanden durch Wasserabspaltung innerhalb eines Moleküls. Es hat sich gezeigt, dass besonders die γ-Oxysäuren eine hervorragende Neigung zu dieser eigenthümlichen Atomgruppirung besitzen und fast ausnahmslos mehr oder weniger leicht unter Austritt von Wasser in die zugehörigen Lactone übergehen. Fittig und seine Mitarbeiter*) haben eine grössere Anzahl solcher γ-Lactone, besonders aus der Fettreihe, dargestellt. In der aromatischen Reihe waren mehrere Repräsentanten dieser Körperklasse schon länger bekannt, ohne dass man indessen ihr gemeinsames Charakteristicum, die γ-Stellung des mit der Hydroxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatoms, richtig erkannt resp. hinreichend gewürdigt hätte. Die wichtigsten dieser aromatischen γ-Lactone sind das Phtalid Hessert's, die Phenolphtaleïne Baeyer's und das Meconin.

Die γ-Lactone werden durch die Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme in Salze der zugehörigen Oxysäuren übergeführt. Diese Säuren sind zum grössten Theil in freiem Zustande wenig beständig und verwandeln sich leicht wieder unter Wasserabspaltung

*) Liebig's Annalen 208,37 und 216,26.

in ihre inneren Anhydride, die Lactone. Während dieser Uebergang aber bei den Säuren der aliphatischen Reihe durchweg äusserst leicht und vollständig stattfindet, zeichnen sich die aromatischen γ-Oxysäuren häufig durch eine etwas grössere Stabilität aus. Indessen gelingt es auch hier ohne Schwierigkeit, die erwähnte Umwandlung herbeizuführen.

Jedoch sind nicht ausschliesslich die γ-Oxysäuren zur Bildung von Lactonen befähigt. Wolff*) hat durch Reduktion der γ-Acetobuttersäure das δ-Lecton der normalen Capronsäure erhalten, und in der aromatischen Reihe kennt man schon lange einige Verbindungen, die nach ihrer durch mehrere glatte Synthesen festgestellten Constitution in die Klasse der δ-Lactone einzureihen sind. Es gehören hierher vor allem das Cumarin, das Hydrocumarin, das Umbelliferon und das Daphnetin, Substanzen, welche auch wegen ihres Vorkommens in der Natur ein erhöhtes Interesse beanspruchen. Von diesen Körpern steht das δ-Caprolacton, das einzige bis jetzt bekannte δ-Lacton der fetten Reihe, in seinen Eigenschaften den aliphatischen γ-Lactonen sehr nahe, die ihm entsprechende Säure, die Phenyl-δ-Oxybuttersäure ist nur wenig beständiger, als die fetten γ-Oxysäuren. Die aromatischen δ-Lactone hingegen sind dadurch ausgezeichnet, dass die ihnen zugehörigen Säuren meist sehr stabil sind, so dass bei ihnen die Abspaltung von Wasser viel weniger leicht von Statten geht.

α-Lactone sind bis jetzt mit Sicherheit nicht bekannt. Allerdings hat Pinner**) aus der Mesitonsäure einen Körper dargestellt, den er als α-Lacton anspricht, und dessen chemische wie physikalische Eigenschaften auch ziemlich im Einklang mit dieser Auffassung

*) Liebig's Annalen 216,127.

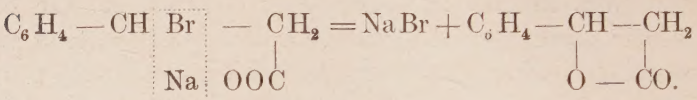
**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XV, 578.

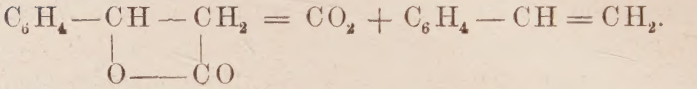
stehen. Indessen erscheint es dann unerklärlich, dass bei keiner von den vielen bis jetzt dargestellten und zum Theil sehr genau untersuchten α-Oxysäuren die Bildung eines derartigen inneren Anhydrids constatirt werden konnte, denn bekanntlich sind aus ihnen nur solche Anhydride darstellbar, welche durch Vereinigung von zwei Molekülen unter Austritt von Wasser entstehen. Sicherlich bedarf es also noch weitere Bestätigung, dass in dem Pinner'schen Körper wirklich ein α-Lacton vorliegt.

Was endlich die β-Oxysäuren betrifft, so war es bisher ebenfalls nicht gelungen, aus ihnen Lactone zu erhalten. Zwar charakterisiren sich gerade diese Säuren durch die Leichtigkeit, mit welcher bei ihnen im Allgemeinen die Abspaltung von einem Molekül Wasser innerhalb eines Moleküls stattfindet, dabei tritt aber Hydroxylgruppe nicht mit dem Carboxylwasserstoff, sondern mit dem einen Wasserstoffatom des benachbarten (α-) Kohlenstoffatoms aus, und es entstehen keine Anhydride, sondern ungesättigte Säuren. Auch nach der Methode, deren sich Fittig mit so viel Erfolg zur Darstellung von γ-Lactonen bediente, nämlich Zersetzung der halogen-substituirten Fettsäuren durch Sodalösung, konnten keine β-Lactone dargestellt werden. Während diejenigen halogensubstituirten Säuren, welche das Halogenatom in der γ-Stellung enthalten, bei der Einwirkung von Soda sofort Lactone liefern, zerfallen die β-halogensubstituirten Säuren bei gleicher Behandlung in Halogenwasserstoff, Kohlensäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. So liefert das Bromwasserstoffadditionsprodukt der Zimmtsäure, die Phenyl-β-Brompropionsäure bei der Zersetzung mit kohlensaurem Natron glatt Styrol:

$$C_6H_5 - CHBr - CH_2 - COOH = CO_2 + HBr + C_6H_5 - CH = CH_2.$$

Indessen hat schon Erlenmeyer*) darauf aufmerksam gemacht, dass die einfachste und ungezwungenste Deutung dieses Vorganges die folgende sei: Zuerst entsteht vorübergehend das Natriumsalz der gebromten Säure; darauf tritt das Bromatom in Verbindung mit dem Natriumatom als Bromnatrium aus, und es wird das β-Lacton der Phenylhydracrylsäure gebildet, welches aber nicht beständig ist, sondern sofort weiter Kohlensäure abspaltet und in Styrol übergeht:





Diese Hypothese Erlenmeyer's hat nun vor kurzem eine willkommene Bestätigung erfahren. Als Einhorn**) das Bromwasserstoffadditionsprodukt der Orthonitrozimmtsäure, die Orthonitrophenyl-β-Brompropionsäure, der Einwirkung kalter Sodalösung unterwarf, beobachtete er die Bildung eines Körpers, dessen Verhalten und Eigenschaften nur dadurch gedeutet werden können, dass man ihn als das β-Lacton der Orthonitrophenylhydracrylsäure auffasst. Die Orthonitrophenylhydracrylsäure selbst, welche man aus dem Lacton durch Kochen mit Alkalien erhält, ist sehr beständig, und es gelingt auf keine Weise, aus ihr wieder das Lacton zu regeneriren. Sie zeigt vielmehr ganz das allgemeine Verhalten der β-Oxysäuren und geht bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel in

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XIII, 303.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVI, 2208.

Orthonitrozimmtsäure über. Hieraus ergibt sich zur Evidenz, nicht nur, dass die Erlenmeyer'sche Hypothese die Zersetzung der β-halogensubstituirten Säuren am elegantesten erklärt, sondern auch, dass jede andere Erklärung, wie etwa die Annahme einer vorübergehenden Bildung der Oxysäuren, als den faktisch beobachteten Verhältnissen widersprechend, durchaus unzulässig erscheint.

Die Thatsache nun, dass bei der beschriebenen Zersetzung der Orthonitrophenyl-β-Brompropionsäure die Reaktion in einer Zwischenphase stehen bleibt, während sie bei der entsprechenden nicht nitrirten Säure von selbst weiter geht und nur die Endprodukte liefert, entspricht der mehrfach gemachten Beobachtung, dass Nitroverbindungen sich besonders gut zum Festhalten von intermediär gebildeten Produkten bei derartigen, in zwei Phasen verlaufenden Reaktionen eignen. Ich erinnere hier an das verschiedene Verhalten von Benzaldehyd einerseits, und Ortho- bezw. Para-Nitrobenzaldehyd andererseits gegen Aceton und Aethylaldehyd. Während Benzaldehyd sich nach den Untersuchungen Claisen's*) mit Aceton direkt unter Austritt von Wasser zu Zimmtsäuremethylketon vereinigt, gelang es Baeyer und Drewsen**), aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton ein aldolartiges Condensationsprodukt von der Formel:

$$C_6H_4<^{CH(OH)-CH_2-CO-CH_3}_{NO_2}$$

zu gewinnen, welches erst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspaltet unter Bildung von Orthonitrocinnamylmethylketon:

*) Claisen und Claparède, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XIV, 2460:
Claisen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XIV, 2470.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XV, 2856.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH = CH - CO - CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}$$

Ganz analog verhält sich Paranitrobenzaldehyd gegen Aceton*), und ebenso kann aus Orthonitrobenzaldehyd und Aldehyd ein derartiges aldolartiges Condensationsprodukt, der Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd, dargestellt werden**)

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH(OH) - CH_2 - CHO. \\ NO_2 \end{matrix}$$

Endlich ist noch eine ähnliche Beobachtung von Emil und Otto Fischer zu erwähnen. Bekanntlich gehen die Carbinolbasen des Rosanilins und des Malachitgrüns beim Zusammentreffen mit Säuren unter Wasserabspaltung sogleich in sauerstofffreie Salze über, welche intensiv gefärbt sind und die eigentlichen Farbstoffe vorstellen. Die Base des Paranitromalachitgrüns indessen, das Paranitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinol, welches durch Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin und Oxydation der entstehenden Lenkobase erhalten wird, löst sich in Säuren zunächst farblos auf, und in der Lösung ist zweifelos das echte, sauerstoffhaltige, durch einfache Aneinanderlagerung von Säure und Base gebildete Salz des Carbinols enthalten. Erwärmt man aber die Lösung, so tritt Wasserabspaltung und die Bildung des sauerstofffreien, grün gefärbten Salzes ein.

In der Folge haben dann Basler***) und Prausnitz****) die Para- bezw. Meta-Nitrozimmtsäure auf ihre

*) P. Becker, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XVI, 1968.

**) Baeyer und Drewsen, a. a. O. u. Bericht der dtsch. chem. Gesellschaft XVI, 2205.

***) Berichte der dtsch. chem. Gesellschaft XVI, 3001.

****) Berichte der dtsch. chem. Gesellschaft XVII, 595.

Fähigkeit geprüft, auf dem bezeichneten Wege Lactone zu liefern, und gefunden, dass man auch hier in der That zu Lactonen gelangt, dass also die Nitrogruppe in jeder Stellung diesen schützenden Einfluss ausübt, am hervorragendsten, wie es scheint, in der Parastellung, indem hier die Reaktion am glattesten verläuft und die beste Ausbeute liefert. Auch die vorliegende Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, einen weiteren Repräsentanten dieser Körperklasse kennen zu lernen, und desshalb die Cumenylacrylsäure einer Prüfung in der angedeuteten Richtung unterzogen. Die erhaltenen Resultate stelle ich im Folgenden zusammen.

Darstellung der Cumenylacrylsäure.

Im Allgemeinen habe ich mich, mit geringen als vortheilhaft erkannten Abänderungen, an die von Perkin*) gegebenen Vorschriften zur Darstellung der Cumenylacrylsäure gehalten. Cuminaldehyd wird mit dem gleichen Gewichtstheil Essigsäureanhydrid und dem halben Gewichtstheil Natriumacetat im Oelbad am Rückflusskühler 24 Stunden lang auf 150—160° erhitzt, so dass sich die Masse stets in gelindem Sieden befindet. Darauf wird der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, mit kohlensaurem Natron übersättigt und aufgekocht. Ein braunes Oel, das ungelöst bleibt, und aus unverändertem Cuminaldehyd nebst geringen Mengen von Zersetzungsprodukten besteht, wird abfiltrirt und das Filtrat noch zweimal mit ziemlich viel Aether ausgeschüttelt, um die in Lösung gegangenen Theile des Oels zu entfernen. Die alkalische Flüssigkeit erhitzt man endlich in einer Schale zur Vertreibung des gelösten Aethers und fällt dann durch Ansäuern die Cumenylacrylsäure, welche nach dem Auswaschen und Trocknen in der Regel zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist. Völlig rein erhält man sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie besitzt dann den Schmelzpunkt 157—158°, und ihre übrigen Eigenschaften wurden gleichfalls in Uebereinstimmung mit den Angaben Perkin's gefunden. Auch durch eine Elementaranalyse wurde ihre Reinheit bestätigt:

*) Journal of Chemical Society 1877, I, 388.

0,3074 gr Substanz gaben
0,8528 gr. CO_2 und 0,2048 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	75,79	75,66 pCt.
H	7,37	7,40 „

Beim Erwärmen der Säure mit Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt wurde, entsteht sehr leicht das schon von Perkin dargestellte Additionsprodukt, welches beim Verdunsten der Lösung sehr schön auskrystallisirt und, mit kohlensaurem Natron übergossen, sich unter Abscheidung von Isopropylvinylbenzol zersetzt.

Nitrirung der Cumenylacrylsäure.

Perkin*) gibt an, dass beim Eintragen von Cumenylacrylsäure in rauchende Salpetersäure ein Nitroprodukt entsteht, welches sich aus der Lösung ausscheidet und aus Alkohol krystallisirt. Wie ich im Folgenden zeigen werde, ist dieser Körper nichts anderes als Paranitrozimmtsäure. Eine Nitrocumenylacrylsäure entsteht zwar dabei ebenfalls, ja sogar in weitaus überwiegender Menge, dieselbe bleibt aber in der Salpetersäure gelöst und scheidet sich beim Eingiessen der Lösung in Wasser in gelblichen Flocken aus. Versuche, die ich unter verschiedenen Bedingungen anstellte, ergaben, dass die Bildung beider Säuren nebeneinander immer stattfindet, mag man bei Zimmertemperatur oder unter 0°, mit gewöhnlicher rauchender oder mit abgerauchter Salpetersäure nitriren, während bei Anwendung von Salpeter in Schwefelsäure sehr leicht totale Verschmierung eintritt. Es werden in der

*) a. a. O.

Regel 10—12% vom Gewicht der angewandten Cumenylacrylsäure an Paranitrozimmtsäure erhalten, bei sehr starker Abkühlung während des Nitrirens (durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz) scheint ihre Menge noch um ein Geringes zuzunehmen.

Ich verfuhr also auf folgende Weise: Die feingepulverte Cumenylacrylsäure wurde in das zwanzigfache Gewicht rauchender Salpetersäure nach und nach unter stetem Umrühren eingetragen. Das Gefäss befand sich dabei in einer Schale mit Eiswasser, in welcher es, nachdem alle Cumenylacrylsäure eingetragen war, noch einige Zeit stehen gelassen wurde. Die gebildete Paranitrozimmtsäure scheidet sich dabei aus und kann durch Glaswolle abfiltrirt werden. Ich habe es jedoch, da das Filtriren durch Glaswolle sehr langsam von statten geht, bequemer gefunden, die Salpetersäure direkt in viel Wasser zu giessen und das hierdurch abgeschiedene Gemenge der beiden Säuren nach dem Auswaschen und Trocknen durch Krystallisation aus Alkohol zu trennen, in welchem die Paranitrozimmtsäure bekanntlich sehr schwer, die Nitrocumenylacrylsäure hingegen leicht lösslich ist.

Paranitrozimmtsäure.

Die Bildung dieses Körpers findet also in der Weise statt, dass durch die Einwirkung der Salpetersäure die Isopropylgruppe abgespalten und durch die Nitrogruppe ersetzt wird:

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH=CH-COOH\end{cases} \text{ gibt } C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH=CH-COOH.\end{cases}$$

Ob hierbei die Isopropylgruppe als Isopropylalkohol austritt, oder ob dieser letztere im Entstehungszustande in Propylen und Wasser zerfällt, oder noch auf andere

Weise verändert wird, dürfte sich nur schwer entscheiden lassen, aber diese Frage ist auch von nur untergeordnetem Interesse. Die Thatsache hingegen, dass durch ein so mässig wirkendes Agens, wie kalte Salpetersäure, eine Kohlenstoffseitenkette vom Benzolkern losgerissen und durch eine negative Gruppe ersetzt wird, ist offenbar sehr bemerkenswerth und steht meines Wissens bisher ohne Analogie da.

Um die Identität der erhaltenen Paranitrozimmtsäure mit der direct aus Zimmtsäure gewonnenen sicher festzustellen, habe ich beide sorgfältig mit einander verglichen und die vollkommendste Uebereinstimmung in allen Eigenschaften, im Schmelzpunkt (285°), der Krystallform, der schweren Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, besonders auch in heissem Alkohol, konstatiren können.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

1. 0,3421 gr. Substanz gaben 0,7078 gr. CO_2 und 0,1208 gr. H_2O,
2. 0,2051 gr. Substanz gaben 12,8 ccm. N. bei 6° und 719 mm. Barometerstand.
3. 0,1554 gr. Substanz gaben 10,5 ccm. N. bei 6° und 719 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_9H_7NO_4$:		Gefunden:			
		I	II	III	
C	55,96	56,42	—	—	pCt.
H	3,63	3,92	—	—	„
N	7,25	—	7,25	7,78	„

Ausserdem wurden aus meiner Paranitrozimmtsäure noch folgende bekannte Derivate dargestellt und durch Bestimmung der Schmelzpunkte indentificirt: Durch Oxydation mit Chamäleon erhielt ich Paranitrobenzoësäure (Schmelzp. 238°) und durch Addition von Brom-

wasserstoff etc. die folgenden von Basler*) unter. suchten Verbindungen:

Paranitrophenyl-β-Brompropionsäure (Schmp. 170—172°).

β-Lacton der Paranitrophenylmilchsäure (Schmp. 91—92°).

Paranitrophenyl-β-Alanin (Schmp. 167°).

Endlich habe ich, um ganz sicher zu gehen, auch noch eine Probe der völlig reinen Cumenylacrylsäure, von der oben eine Analyse mitgetheilt worden ist, in gleicher Weise nitrirt und auch hier die Bildung der Paranitrozimmtsäure beobachtet, so dass ihre direkte Entstehung aus der Cumenylacrylsäure, ebenso wie ihre Identität mit der gewöhnlichen Paranitrozimmtsäure, nicht mehr zweifelhaft sein kann. Es schien mir aber erforderlich, diese ausreichenden Beweise beizubringen.

Orthonitrocumenylacrylsäure

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\,(4)\\NO_2\,(2)\\CH=CH-COOH\,(1).\end{cases}$$

Diese Säure wurde zuerst durch Krystallisation aus heissem Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, in derben, harten, prismatischen Krystallen von geringem Glanz und strohgelber Farbe erhalten. Durch weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol wurden der Schmelzpunkt, welcher bei 152—153° lag, und das Aussehen nicht mehr verändert, und die Analyse der so gereinigten und bei 100° getrockneten Verbindung führte zu den verlangten Werthen:

*) Berichte der deutschen Gesellschaft XVI, 3001.

1. 0,2602 gr. Substanz gaben
   0,5847 gr. CO_2 und 0,1304 gr. H_2O.
2. 0,2009 gr. Substanz gaben
   0,4514 gr. CO_2 und 0,1048 gr. H_2O.
3. 0,2203 gr. Subsanz gaben 11,9 ccm. N.
   bei 9° und 722,5 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_4$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	61,28	61,28	61,28	— pCt.
H	5,53	5,57	5,79	— „
N	5,96	—	—	6,17 „

Indessen enthält die Säure in diesem Zustande noch eine, durch die Analyse nicht mehr nachweisbare Verunreinigung, welche ihre Krystallisationsfähigkeit beeinträchtigt, den Schmelzpuukt erniedrigt und auch auf die Farbe von Einfluss ist. Stellt man nämlich das Baryumsalz der Säure dar, reinigt es durch Umkrystallisiren und scheidet dann aus ihm wieder die Säure ab, so erhält man sie beim Umkrystallisiren in prachtvollen, glänzenden langen Nadeln von schwach weingelber Farbe und dem Schmelzpunkt 156—157°, welcher auch beim weiteren Umkrystallisiren constant bleibt und also nur um einen Grad niedriger liegt, als der Schmelzpunkt der nichtnitrirten Säure. Diese Thatsache ist sehr auffallend, da sonst bekanntlich die Schmelzpunkte der nitrirten aromatischen Säuren recht weit von den Schmelzpunkten ihrer Muttersubstanzen und auch fast durchgehends höher zu liegen pflegen, als die letzteren.

In Wasser ist die Nitrocumenylacrylsäure sehr schwer löslich, auch von kochendem wird sie nur in sehr geringer Menge aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten wieder in sehr feinen Kryställchen aus. Sie löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol,

Chloroform und Eisessig, schwierig in Schwefelkohlenstoff und anscheinend gar nicht in Ligroin. Auch aus Salpetersäure lässt sie sich umkrystallisiren. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte gelöst; beim Erwärmen findet Zersetzung statt unter Braunfärbung. Die beim Erwärmen von Orthonitrozimmtsäure mit Schwefelsäure auftretende Blaufärbung konnte bei der Nitrocumenylacrylsäure nicht wahrgenommen werden.

Das Baryumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln oder Prismen, die zuweilen säbelförmig gekrümmt und zu sehr charakteristischen federbuschartigen Aggregaten vereinigt waren. Es ist auch in der Kälte viel leichter löslich als die freie Säure, denn die Mutterlauge des umkrystallisirten Salzes gibt bei Zusatz von Säuren eine ziemlich starke Fällung.

Das Calciumsalz schied sich aus der heissen, wässrigen Lösung als mikrokrystallinisches Pulver aus.

Das Silbersalz ist ein weisser lichtbeständiger Niederschlag; beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser fällt es in undeutlich krystallinischen Flocken nieder.

Das Blei-, Zink- und Kupfer-Salz sind schwer lösliche Niederschläge.

Der Methylaether, durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt, wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in dünnen, zu dichten Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, während der Aethylaether gern flüssig bleibt und nur schwierig krystallisirt.

Was die Constitution der Nitrocumenylacrylsäure betrifft, so hat sich ergeben, dass die Nitrogruppe sich in der Metastellung zur Isopropylgruppe, also in der Orthostellung zu der ungesättigten Seitenkette befindet. Die auf die Entscheidung dieser Frage bezüglichen

Versuche, welche zur Auffindung des Orthonitrocuminaldehyds und des Diisopropylindigos geführt haben, will ich anschliessend hier mittheilen.

Orthonitrocuminaldehyd

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\ (4)\\NO_2\ (2)\\CHO\ (1).\end{cases}$$

Wenn es gelang, die ungesättigte Seitenkette der Nitrocumenylacrylsäure wegzuoxydiren, ohne dass die Isopropylgruppe angegriffen wurde, so musste ein Nitrocuminaldehyd entstehen, und zwar, wenn sich die Nitrogruppe zu der ungesättigten Seitenkette in der Metastellung befand, der bereits bekannte und durch direktes Nitriren von Cuminaldehyd dargestellte von der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\ (4)\\NO_2\ (3)\\CHO\ (1);\end{cases}$$

nahm aber die Nitrogruppe die Orthostellung zu der ungesättigten Seitenkette ein, so war die Bildung des bis jetzt unbekannten Orthonitrocuminaldehyds zu erwarten, von dem vorauszusehen war, dass er mit Aceton und Natronlauge nach der Baeyer-Drewsen'schen Reaction*) einen Diispropylindigo liefern würde.

Die Oxydation wurde nach der Methode vorgenommen, welche Einhorn**) für die Darstellung von Orthonitrobenzaldehyd aus Orthonitrozimmtsäure empfohlen hat. Die Säure wurde in Soda gelöst, die stark verdünnte Lösung mit ziemlich viel Benzol überschichtet, und dann eine gesättigte Kaliumpermanganat-

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XV. 2856.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVII. 119.

lösung, in mehreren Portionen eingetragen. Nach dem jedesmaligen Zusatz des Oxydationsmittels wurde tüchtig durchgeschüttelt, damit der gebildete Aldehyd vom Benzol aufgenommen und vor der weiteren Einwirkung des Permanganats geschützt würde, und während der Operation durch zeitweises Eintragen von kleinen Eisstückchen die Temperatur nahe bei 0° gehalten. Nachdem die berechnete Menge Chamäleon zugegeben war, wurde der abgeschiedene Braunstein durch schweflige Säure in Lösung gebracht, das Benzol abgehoben und abdestillirt. Es hinterblieb ein dickflüssiges braunes Oel, aus dem sich beim Abkühlen nur einzelne kleine Kryställchen abschieden, die Hauptmenge blieb flüssig. Bei Zusatz von Natriumbisulfit entstand unter Erwärmung eine in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche durch Waschen mit Alkohol und Aether gereinigt und dann durch heisse Sodalösung unter gleichzeitigem Durchleiten eines Dampfstromes zersetzt wurde. Mit den Wasserdämpfen ging ein eigenthümlich riechendes, schwach gelblich gefärbtes Oel über, welches mittelst Aether dem Destillat entzogen wurde. Nach dem Trocknen der aetherischen Lösung über Chlorcalcium und dem Abdestilliren des Aethers blieb der Körper wieder als Oel zurück, welches über Schwefelsäure nur einzelne kleine Krystalle abschied. In einer Kältemischung erstarrte er zwar vollständig, schmolz aber wieder bei Zimmertemperatur.

Die Analyse zeigte, dass in der That ein Nitrocuminaldehyd vorlag.

0,1347 gr. Substanz gaben

0,3089 gr. CO_2 und 0,0709 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
C 62.18	62.54 pCt.
H 5.70	5.85 »

Auch durch seine Eigenschaften charakterisirt sich der Körper als Aldehyd. Er verbindet sich, wie erwähnt, mit Natriumbisulfit, reducirt ammoniakalische Silberlösung und ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Von heissem Wasser wird er gelöst und beim Erkalten wieder ölförmig ausgeschieden.

Diisopropylindigo.

Behandelt man den Nitrocuminaldehyd nach der Baeyer-Drewsen'schen Vorschrift*) mit Aceton und Natronlauge, so liefert er mit Leichtigkeit einen blauen Farbstoff, der sich in Krystallen ausscheidet. Dieselben wurden mehrmals mit Wasser ausgekocht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält den Diisopropylindigo auf diese Weise in schönen Kryställchen, die einen prachtvollen Kupferglanz besitzen. Bemerkenswerth ist, dass sich der Farbstoff in Alkohol, Aether und Chloroform löst und aus Alkohol und Chloroform leicht und schön krystallisirt. In conc. Schwefelsäure löst er sich zunächst mit brauner Farbe auf, beim Erhitzen wird die Lösung schnell grün und dann blau. Die Lösungen in den oben genannten organischen Lösungsmitteln zeigen das Indigospectrum. Bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkalischer Lösung gibt der Farbstoff eine Küpe. Leider besass ich nur eine sehr geringe Menge dieses interessanten Körpers, so dass ich ihn keiner genaueren Untersuchung unterziehen konnte.

Jedenfalls geht aus den beschriebenen Versuchen hervor, dass in dem Nitrocuminaldehyd die Nitrogruppe und die CHO-Gruppe sich in der Orthostellung zu einander befinden, und dass demnach der Nitrocumenylacrylsäure die Formel:

*) a. a. O.

$$C_6H_3\begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ NO_2 & (2) \\ CH=CH-COOH & (1) \end{cases}$$ zukommt.

Es findet mithin eine interessante Beziehung zwischen dem Verhalten der Cumenylacrylsäure und der Zimmtsäure gegen Salpetersäure statt. Die Zimmtsäure geht beim Nitriren zum grössten Theil in Orthonitrozimmtsäure über, während in kleinerer Menge Paranitrozimmtsäure gebildet wird. Bekanntlich ist es nicht gelungen, durch die mannigfaltigste Abänderung der Versuchsbedingungen die ausschliessliche Bildung einer der beiden Säuren beim Nitriren zu bewirken, vielmehr entstehen beide stets neben einander. In dem Molekül der Cumenylacrylsäure ist nun die Parastellung durch die Isopropylgruppe besetzt. Es entsteht also auch hier in vorwiegender Menge die Orthonitrosäure. Die Tendenz, gleichzeitig eine paranitrirte Säure zu bilden, scheint aber so gross zu sein, dass die Abspaltung der Isopropylgruppe unter gleichzeitiger Ersetzung durch die Nitrogruppe stattfindet, eine durchaus ungewöhnliche Reaktion, welche beim Nitriren anderer Benzolderivate, in denen sich eine Isopropyl- oder überhaupt Alkyl-Gruppe am Benzolkern befindet, bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist. Es dürfte demgemäss von Interesse sein, das Verhalten anderer parasubstituirter Zimmtsäuren, z. B. der Paramethylzimmtsäure (aus Paratoluylaldehyd nach der Perkin'schen Reaktion darstellbar) gegen rauchende Salpetersäure zu prüfen.

Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass in der Regel aus der letzten Mutterlauge der Nitrocumenylacrylsäure noch geringe Mengen einer anderen Säure erhalten wurden. Es waren Krystalle, die sich durch ihre etwas hellere Farbe von der Nitrocumenylacryl-

säure unterschieden und durch Auslesen isolirt werden konnten. Sie schmolzen dann nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 126—127°. Durch ihre Löslichkeit in Soda charakterisirte sich die Substanz als Säure, zu einer Analyse reichte aber die vorhandene Menge nicht aus.

Paraisopropylorthonitrophenyl-β-Brompropionsäure.

Wird die Nitrocumenylacrylsäure in fein gepulvertem Zustande mit einem Ueberschuss von Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt wurde, in ein Rohr eingeschlossen und im Wasserbad auf 100° erhitzt, so löst sie sich sehr schnell auf. Nach 10 Min. wird die Röhre aus dem Wasserbad genommen, geöffnet und der Inhalt in Wasser gegossen. Das Additionsprodukt scheidet sich ölig ab, erstarrt aber in kurzer Zeit zu einem festen Kuchen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man die Verbindung in kleinen, prachtvoll seideglänzenden Prismen, welche in reinem Zustande fast farblos sind mit einem sehr schwachen grünlichgrauen Stich. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet und die Brombestimmung nach Carius, die Verbrennung mit chromsaurem Blei ausgeführt.

1. 0,4672 gr. Substanz gaben 0,2687 gr. Ag Br,
2. 0,2058 gr. Substanz gaben
   0,3412 gr. CO_2 und 0,0919 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}NO_4Br$:		Gefunden:	
		I	II
C	45,61	—	45,22 pCt.
H	4,43	—	4,96 »
Br	25,25	24,47	— »

Der Körper schmilzt bei 127° unter Dunkelfärbung und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloro-

form, Eisessig, schwieriger in Schwefelkohlenstoff. Durch Ligroin wird er aus diesen Lösungen in kleinen, sich langsam abscheidenden Kryställchen gefällt.

Nach Analogie mit der Phenyl-β-Brompropionsäure und der Orthonitrophenyl-β-Brompropionsäure, welche aus Zimmtsäure bezw. Orthonitrozimmtsäure in derselben Weise durch Addition von Bromwasserstoff entstehen, kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass meine gebromte Säure das Bromatom in derselben Stellung enthält, wie die genannten Körper. Es ist nun für die Phenylbrompropionsäure, bezw. für die aus ihr entstehende β-Phenylhydracrylsäure von Erlenmeyer*) und desgleichen für die Orthonitrophenylbrompropionsäure von Einhorn**) mit aller Schärfe der Beweis geführt worden, dass in ihnen das Bromatom in der β-Stellung zur Carboxylgruppe steht. Daraus ergibt sich für die Bildung der P-isopropyl-o-nitrophenylbrompropionsäure folgende Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\NO_2\\CH=CH-COOH\end{cases} + HBr$$

$$= C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\NO_2\\CHBr-CH_2-COOH.\end{cases}$$

Mit dieser Auffassung steht das ganze chemische Verhalten des Körpers im Einklang. Er bildet, analog der Einhorn'schen Säure, beim Behandeln mit Soda ein Lacton und erleidet auch sonst ganz ähnliche Veränderungen, welche ich hier alle zusammenstellen will, um die entstehenden Produkte dann weiter unten genauer zu beschreiben.

In heissem Wasser löst sich die Säure anfangs

*) Berichte der deutschen Gesellschaft XIII, 303.

**) Ibidem XVI, 2208.

unverändert auf. Beim längeren Kochen findet Zersetzung statt: Die Flüssigkeit färbt sich grün, es tritt der Geruch nach Nitroisopropylvinylbenzol (s. unten) auf, und wenn man nach einiger Zeit heiss filtrirt, so krystallisirt etwas Nitrocumenylsäure aus, erkennbar am Schmelzpunkt. Aus diesen Zersetzungsprodukten kann man schliessen, dass durch die Einwirkung des Wassers eine Abspaltung von Bromwasserstoff auf zweierlei Art stattfindet; ein Theil der Säure gibt den Bromwasserstoff in derselben Weise ab, wie er angelagert wurde, und es wird Nitrocumenylacrylsäure regenerirt. Bei einem anderen Theil tritt das Bromatom in Verbindung mit dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe aus, und es wird vorübergehend das unten beschriebene Lacton gebildet, welches, wie ich zeigen werde, bei der Temperatur des kochenden Wassers ebenfalls unbeständig ist und grösstentheils unter Abspaltung von Kohlensäure in den nitrirten Kohlenwasserstoff übergeführt wird.

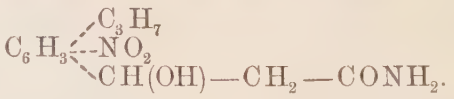
Von verdünnter Schwefelsäure (1 Th. conc. SO_4H_2 und 2 Th. H_2O) wird die gebromte Säure, wie es scheint, langsamer zersetzt, als von reinem Wasser. Sie färbt sich erst nach und nach dunkel, der Geruch nach Isopropylnitrostyrol tritt kaum auf, und der Hauptsache nach wird nur Nitrocumenylacrylsäure zurückgebildet. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt ebenfalls Abspaltung von Bromwasserstoff ein, welcher entweicht und am Geruch zu erkennen ist.

Weit leichter, als von Wasser und Säuren, wird aber die gebromte Säure von Alkalien angegriffen. In Natronlauge löst sie sich sehr leicht auf. Säuert man dann sofort nach erfolgter Auflösung an, so fällt der grösste Theil wieder unverändert aus. Lässt man aber die alkalische Lösung einige Zeit stehen, oder erwärmt man sie gelinde, so erhält man beim Ansäuern

einen Niederschlag, der keine Spur von Brom mehr enthält und nur aus Nitrocumenylacrylsäure besteht.

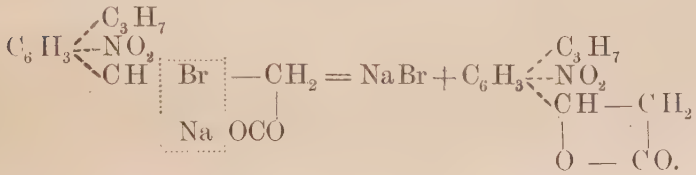
In ganz anderer Weise wird jedoch die gebromte Säure verändert, wenn man sie, in Wasser suspendirt, vorsichtig nur mit so viel Natronlauge versetzt, als eben zur Neutralisation erforderlich ist. Die Lösung fängt dann nach einiger Zeit an, sich zu trüben und scheidet feine Krystalle des weiter unten beschriebenen Lactons aus. Viel vortheilhafter gelangt man aber zu diesem Körper, wenn man die gebromte Säure mit kalter Sodalösung zersetzt, indem ein Ueberschuss der letzteren den Verlauf der Reaktion nicht alterirt; allerdings ist die Ausbeute am besten, wenn man einen grösseren Ueberschuss vermeidet und nur soviel Sodalösung anwendet, dass die Flüssigkeit, nachdem klare Lösung erfolgt ist, eben schwach alkalisch reagirt. Das Lacton scheidet sich auch hier alsbald in Form von zarten Kryställchen aus.

Wiederum zu einem anderen Resultat gelangt man, wenn man die gebromte Säure der Einwirkung des Ammoniaks unterwirft. Löst man sie in verdünntem Ammoniak unter Vermeidung jeglichen Ueberschusses, so entsteht nur das Lacton. Sobald man indessen zu der neutralisirten Lösung noch einen Ueberschuss von Ammoniak gibt, beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung eines neuen Körpers, der von dem Lacton total verschieden und aus ihm durch Aufnahme von einem Molekül Ammoniak enstanden ist. Wie unten dargelegt werden wird, ist diese Verbindung das Amid der Isopropylnitrophenylmilchsäure:

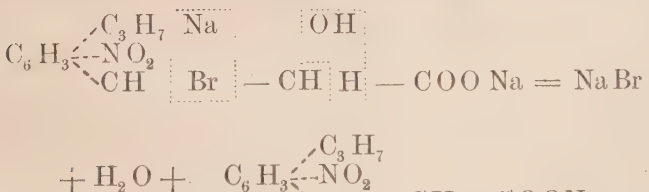


Dieses verschiedene Verhalten der gebromten

Säure gegen alkalische Reagentien ist nun unschwer zu erklären. Daraus, dass man die Säure beim sofortigen Ansäuern ihrer alkalischen Lösung unverändert wiedergewinnt, folgt, dass zuerst ihr Natronsalz gebildet wird und in der Lösung enthalten ist. Dieses Salz ist aber höchst unbeständig, sowohl in neutraler, als in alkalischer Lösung. In neutraler Lösung, oder wenn kein ätzendes, sondern nur kohlensaures Natron zugegen ist, findet eine innere Umsetzung statt: das Bromatom verbindet sich mit dem Natriumatom zu Bromnatrium, welches austritt, und die freiwerdenden Valenzen der Carboxylgruppe und des β-Kohlenstoffatoms vereinigen sich: es entsteht das Lacton:



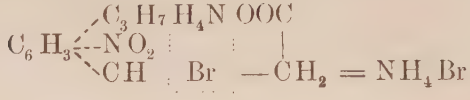
Enthält aber die Lösung freie Natronlauge, so bleibt das Natriumatom an die Carboxylgruppe gebunden, und die Natronlauge wirkt Bromwasserstoffentziehend unter Bildung von Nitrocumenylacrylsäure:

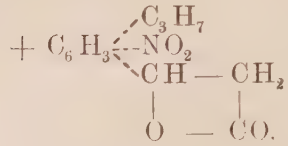


Es ist dies also die lange bekannte Reaktion, welcher man sich zur Darstellung ungesättigter Säuren aus monohalogensubstituirten gesättigten Säuren bedient.

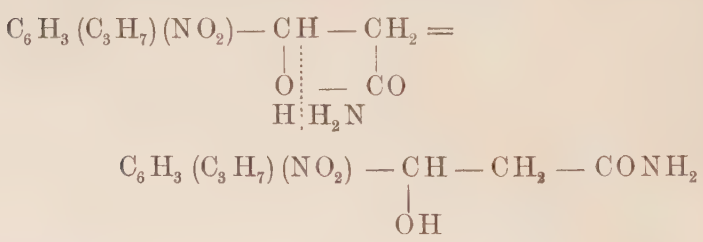
Die Einwirkung des Ammoniaks lässt sich in folgender Art deuten: in gerade neutralisirter Lösung

vollzieht sich die Bildung des Lactons in der beschriebenen Weise:





Ist aber überschüssiges Ammoniak zugegen, so wird das zuerst gebildete Lacton weiter verändert: der Lactonring wird gesprengt und 1 Molekül Ammoniak aufgenommen in folgender Weise:



Dass hier in der That das Amid der Isopropylnitrophenylmilchsäure entsteht, werde ich bei der näheren Beschreibung des Körpers selbst versuchen nachzuweisen.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass Sodalösung auf die gebromte Säure in der Wärme anscheinend ganz anders einwirkt, als in der Kälte. Einhorn*) und Prausnitz**) haben bei der analogen Zersetzung ihrer gebromten Säuren neben der dem Lacton ent-

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVI, 2208.

**) Ebendaselbst XVII, 595.

sprechenden Oxysäure und dem nitrirten Kohlenwasserstoff auch noch Nitrozimmtsäure erhalten. Bei den Versuchen mit meiner Säure konnte ich indessen nur die Bildung der Oxysäure und des Isopropylnitrostyrols konstatiren, so dass ich geneigt bin, anzunehmen, dass auch hier zuerst das Lacton entsteht, welches, wie besondere Versuche, die weiter unten folgen, ergeben haben, bei der Zerlegung mit heisser Sodalösung dieselben Produkte liefert, wie die gebromte Säure.

Ich gehe nun zur genaueren Beschreibung der erhaltenen Verbindungen über und beginne mit der wichtigsten derselben, dem Lacton.

β-Lacton der Paraisopropylorthonitrophenylmilchsäure.

Die Darstellung dieses Körpers aus der gebromten Säure habe ich bereits mitgetheilt. Ich will noch nachtragen, dass man die feingepulverte Säure nach und nach mit soviel verdünnter kalter Sodalösung versetzt, dass, nachdem klare Lösung erfolgt ist, die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Man lässt dann zur vollständigen Abscheidung des Lactons, die schon nach kurzer Zeit beginnt, zwölf Stunden stehen und filtrirt ab. Das Filtrat ist roth gefärbt, besitzt den Geruch nach Isopropylnitrostyrol und enthält ausserdem eine geringe Menge von Isopropylnitrophenylmilchsäure. Das Hauptprodukt der Reaktion ist indessen das Lacton, welches in Form von weissen Nadeln auf dem Filter bleibt und nach dem Trocknen am zweckmässigsten aus absolutem, frisch über Kalk destillirtem Alkohol umkrystallisirt wird, da es gegen Wasser sehr empfindlich ist und sich in wasserhaltigen Lösungsmitteln, besonders beim Erwärmen, leicht grün färbt. Man löst es daher in dem auf 30—40° erwärmten absoluten Alkohol, schüttelt einige Zeit mit Thierkohle durch und lässt die filtrirte

Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten. Man erhält so das Lacton in farblosen, matten, rundlichen, harten Krystallen, welche im trockenem Zustande an der Luft aufbewahrt werden können, ohne sich zu färben oder sonstwie zu verändern. Sie wurden nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator analysirt.

1. 0,2825 gr. Substanz gaben
   0,6325 gr. CO_2 und 0,1429 gr. H_2O
2. 0,3596 gr. Substanz gaben 19,6 ccm. N
   bei 17° und 715 mm. Barometerstand.

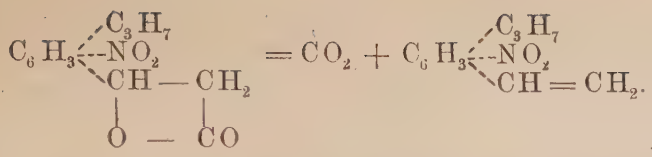
Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_4$:		Gefunden;	
		I	II
C	61,28	61,06	— pCt.
H	5,53	5,62	— „
N	5,96	—	5,92 „

Einmal erfüllte sich die alkoholische Lösung nach kurzem Stehen über Schwefelsäure mit prachtvollen, mehrere Decimeter langen Nadeln, welche aber Tags darauf vollständig verschwunden, resp. in die gewöhnlichen matten Krystalle umgewandelt waren. Später habe ich diese Nadeln nicht mehr erhalten. Vielleicht liegt hier ein Fall von Dimorphie vor.

Das Lacton schmilzt bei 73° zu einer klaren, schwach gelblichen Flüssigkeit. Beim stärkeren Erhitzen tritt der Geruch des Isopropylnitrostyrols auf, und bei 130 bis 140° findet unter Blaufärbung und Gasentwicklung totale Zersetzung statt. Der blaue Rückstand, in Chloroform gelöst, zeigte das Indigospectrum.

In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich das Lacton sehr leicht, etwas schwieriger in Ligroin, aus dem es sich gut umkrystallisiren lässt.

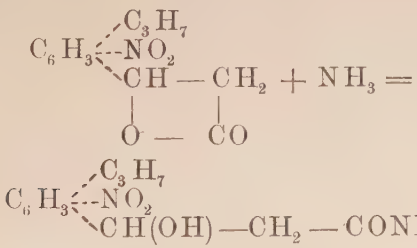
Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Grünfärbung. Die Hauptprodukte der Zersetzung sind Kohlensäure und Isopropylnitrostyrol:



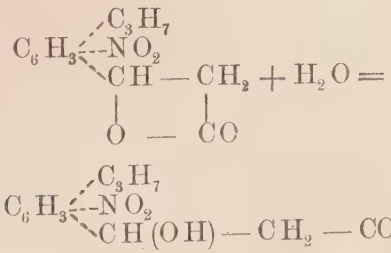
Von concentrirter Schwefelsäure wird das Lacton unter Gelbfärbung gelöst. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün, und beim Eingiessen in Wasser fällt ein grüner Farbstoff in Flocken aus, der von Cloroform aufgenommen wird.

Erhitzt man das Lacton mit Bromwasserstoff in Eisessig im zugeschmolzenen Rohr zehn Minuten auf 100°, so wird es in die gebromte Säure zurückverwandelt.

Beim Erwärmen mit Ammoniak wird es gelöst und in das unten beschriebene Isopropylnitrophenyllactamid übergeführt, welches sich beim Erkalten ausscheidet:



Durch die Einwirkung der Alkalien geht das Lacton unter Wasseraufnahme in die Isopropylnitrophenylmilchsäure über:



Am schnellsten und glattesten lässt sich diese Umwandlung durch Erwärmen mit Natronlauge erzielen. Kohlensaures Natron und kohlensaurer Kalk wirken zwar beim Kochen ebenso, dabei wird aber immer ein Theil des Lactons zersetzt unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Isopropylnitrostyrol. Ich habe schon erwähnt, dass ich aus der Gleichartigkeit dieser Zersetzungsprodukte mit den aus der gebromten Säure durch heisse Sodalösung gebildeten den Schluss ziehe, dass auch in der Hitze durch kohlensaures Natron die gebromte Säure zuerst in das Lacton übergeführt wird, welches sich dann in der angegebenen Weise weiter verändert.

Paraisopropylorthonitrophenylmilchsäure.

Die zweckmässigste Darstellungsmethode dieser Säure ergibt sich aus dem beschriebenen Verhalten des Bromwasserstoffadditionsprodukts gegen heisse Sodalösung, welches die vorherige Isolirung des Lactons überflüssig macht. Man bringt die fein gepulverte gebromte Säure in eine zum Sieden erhitzte Lösung von kohlensaurem Natron, destillirt das gebildete Isopropylnitrostyrol mit Wasserdämpfen ab und säuert die rückständige alkalische Flüssigkeit an. Der grösste Theil der gebildeten Oxysäure krystallisirt dann beim Erkalten aus, der in Lösung gebliebene Rest wird nach dem Filtriren durch Ausschütteln mit Aether oder durch Eindampfen gewonnen. Zur Reinigung wird die Säure aus heissen Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure umkrystallisirt.

Elementaranalyse:

1. 0,2430 gr. Substanz gaben
   0,5105 gr. CO_2 und 0,1347 gr. H_2O.
2. 0,1669 gr. Substanz gaben 8,7 ccm. N.
   bei 17° und 717 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_5$:	Gefunden:	
	I	II
C 56,92	57,29	— pCt.
H 5,93	6,16	— „
N 5,53	—	5,60 „

Die Isopropylnitrophenylhydracrylsäure krystallisirt am schönsten aus heissem, mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser; man erhält sie so in silberglänzenden, flitterigen Blättchen von schwach weingelber Farbe. Sie schmilzt bei 119—120° zu einer klaren Flüssigkeit, welche in dünnen Schichten grün, in dickeren braun gefärbt erscheint und beim weiteren Erhitzen sich bei etwa 250° unter Gasentwickelung und Hinterlassung eines braun gefärbten Rückstandes zersetzt. In heissem Wasser löst sich die Säure ziemlich leicht, viel weniger in kaltem. Von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton wird sie leicht, schwieriger von Schwefelkohlenstoff und so gut wie gar nicht von Ligroin aufgenommen.

Das Calciumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in durchsichtigen Prismen, das Baryumsalz in äusserst feinen, warzenförmig gruppirten Nadeln und das Cadmiumsalz in sehr charakteristischen rundlichen, kleinen Tafeln. Das Natriumsalz krystallisirt ebenfalls. Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der nicht in Krystallen erhalten werden konnte und sich am Licht unter Schwärzung zersetzte. Das Kupfer-, Blei- und Zink-Salz sind schwer lösliche Niederschläge. Eisenchlorid erzeugt eine weissgelbliche Füllung, die beim Kochen verharzt.

Erwärmt man die Säure mit Bromwasserstoff in Eisessig 10 Minuten im Rohr auf 100°, so wird sie in die gebromte Säure zurückverwandelt.

Beim mehrstündigen Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° spaltet sie Wasser ab und geht

in Nitrocumenylacrylsäure über. Das Lacton lässt sich aus ihr nicht regeneriren, was auch schon Einhorn und Prausnitz bei dem Studium ihrer β-Lactone beobachtet haben. Die bezügliche Angabe Basler's*), dass beim Behandeln der Paranitrophenylmilchsäure mit alkoholischer Chlorzinklösung das Lacton dieser Säure zurückgebildet würde, beruht, wie später sowohl er selbst**), als auch Einhorn und Prausnitz***) gefunden haben, auf einem Irrthum, da bei dieser Operation immer nur der Aethylaether der Oxysäure entsteht.

Paraisopropylorthonitrostyrol.

Die Darstellung des Isopropylnitrostyrols ist schon mehrfach erwähnt worden. Ich habe dem Gesagten noch hinzuzufügen, dass man den Körper am besten sofort nach dem Zusatz der gebromten Säure zur heissen Sodalösung der Reaktionsflüssigkeit durch Destillation mit Wasserdampf entzieht. Er geht dabei als schwach gelblich gefärbtes Oel über und wird aus dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Nach dem Trocknen der aetherischen Lösung mit Chlorcalcium wird der Aether verjagt, wobei der nitrirte Kohlenwasserstoff zurückbleibt. Die Ausbeute ist ziemlich schlecht, da die gebromte Säure oder vielmehr das zuerst aus ihr gebildete Lacton nur zum kleinsten Theile unter Bildung des Nitrokohlenwasserstoffs zerlegt wird.

Das so gewonnene Isopropylnitrostyrol ist ein Oel von angenehm aromatischem Geruch, welches in Wasser unlöslich ist, von den gebräuchlichen Lösungsmitteln aber leicht aufgenommen wird. Selbst in einer Kälte-

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVI, 3001.
**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVII, 1494.
***) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVII, 1659.

mischung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. Es ist sehr unbeständig und färbt sich bald durch Zersetzung braun. Es ist dies schon daraus ersichtlich, dass es, frisch dargestellt und mit Wasserdampf destillirt, fast farblos übergeht, aber bereits nach eintägigem Stehen der aetherischen Lösung über Chlorcalcium und dem Abblasen des Aethers braun gefärbt ist. Nachdem es mehrere Tage über Schwefelsäure gestanden hatte, unterwarf ich es einer nochmaligen Destillation mit Wasserdämpfen; dabei zeigte sich, dass schon ein beträchtlicher Theil zersetzt war, denn im Destillationskolben hinterblieben verhältnissmässig ansehnliche Mengen von braunen schmierigen Produkten. Bei diesen unerquicklichen Eigenschaften kann es nicht Wunder nehmen, dass es mir nicht gelang, genau stimmende Analysen zu bekommen. Während die für Wasserstoff und Stickstoff erhaltenen Werthe den von der Theorie geforderten entsprechen, wurde konstant um ein Procent zu wenig Kohlenstoff gefunden.

1. 0, 3011 gr. Substanz gaben
   0,7514 gr. CO_2 und 0,1853 gr. H_2O.
2. 0,2801 gr. Substanz gaben
   0,6971 gr. CO_2 und 0,1742 gr. H_2O.
3. 0,1814 gr. Substanz gaben
   0,4520 gr, CO_2 und 0,1128 gr. H_2O.
4. 0,2536 gr. Substanz gaben 17 ccm. N
   bei 17° und 721 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$:		Gefunden:			
		I	II	III	IV
C	69,11	68,06	67,88	67,96	— pCt.
H	6,81	6,84	6,91	6,90	— „
N	7,33	—	—	—	7,35 „

Indessen nähern sich die gefundenen Zahlen doch

so weit den berechneten, dass man annehmen darf, in dem Körper liege in der That der gesuchte Nitrokohlenwasserstoff vor, was auch nach der Analogie mit den drei auf gleichem Wege dargestellten Nitrostyrolen wahrscheinlich ist.

Dafür, dass er eine ungesättigte Verbindung ist, spricht auch seine Fähigkeit, in Aether oder Chloroform gelöst, Brom zu addiren.

Paraisopropylorthonitrophenyllactamid.

Die Entstehungsweise dieses Körpers ist bereits unter den Reaktionen der gebromten Säure erwähnt worden. Ich trage hier noch nach, dass er sich aus der mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung bald vollständig ausscheidet. Die Krystalle werden abgesaugt und zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknete Substanz verwandt.

1 0,3474 gr. Substanz gaben
0,7295 gr. CO_2 und 0,2034 gr. H_2O.
2. 0,1813 gr. Substanz gaben 18,3 ccm. N bei 14° und 718 mm. Barometerstand.

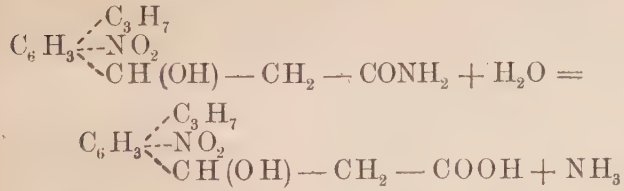
Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_4$:	Gefunden:	
	I	II
C 57,14	57,27	— pCt.
H 6,35	6,51	— „
N 11,11	—	11,20 „

Das Amid krystallisirt am schönsten aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist. Es wurde so in prachtvoll glänzenden, sternförmig gruppirten Prismen von schwach grünlichgelber Farbe erhalten, welche an der Luft oberflächlich in eine schwefelgelbe übergeht. Der

Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 150°. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und fällt beim Erkalten in hübschen Krystallen nieder. Ferner ist sie auch in Benzol, Chloroform und Eisessig löslich, fast oder ganz unlöslich dagegen in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Wie schon oben mitgetheilt worden ist, lässt sich der Körper auch aus dem Lacton durch Erwärmen mit Ammoniak erhalten. Er bildet sich dabei fast quantitativ, nur ein geringer Theil des Lactons wird in Kohlensäure und Isopropylnitrostyrol zersetzt.

Beim Erwärmen mit Aetzalkalien spaltet das Isopropylnitrophenyllactamid Ammoniak ab, welches am Geruch erkannt werden kann; dabei färbt sich die Lösung gelbgrün unter Bildung schmieriger Produkte. Sehr glatt lässt sich aber die Verseifung des Amids bewerkstelligen durch viertelstündiges Kochen mit gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure (1 Th. conc. HCl und 1 Th. H_2O). Die Umsetzung findet dann so gut wie quantitativ nach der Gleichung statt:



Die gebildete Isopropylnitrophenylmilchsäure krystallisirt beim Erkalten aus, und es ist dieser Weg zur Darstellung der Säure sehr geeignet.

Bekanntlich sind die Säureamide im Gegensatz zu den Amidosäuren dadurch ausgezeichnet, dass sie sich gegen Basen wie Säuren ziemlich indifferent verhalten. Dementsprechend konnte ich auch nur mit

Quecksilberoxyd ein Salz meines Amids erhalten, welches sich beim Kochen desselben mit frischgefälltem Quecksilberoxyd bildete und beim Erkalten der Lösung in flockigen Aggregaten ausschied. Salze mit Kupferoxyd und Silberoxyd waren nicht darstellbar. In heisser Soda, sowie in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löste sich die Substanz nicht leichter als in heissem Wasser. Aus der Sodalösung krystallisirte sie unverändert aus, während beim kurzen Kochen mit verdünnten Säuren und nachherigem Verdunsten der Flüssigkeit im Exsiccator ein Gemenge von unverändertem Amid und Isopropylnitrophenylmilchsäure sich ausschied, welches durch kalte Sodalösung getrennt werden konnte. Beim längeren Kochen mit Säuren wird, wie erwähnt, das Amid vollständig verseift.

Was die Gründe betrifft, welche für die Auffassung des in Rede stehenden Körpers als Amid sprechen, so liegen dieselben sowohl in den schon betrachteten chemischen Eigenschaften, insbesondere seiner leichten Zersetzbarkeit durch Säuren und Alkalien, seiner geringen Neigung, Salze zu bilden, als auch vorzugsweise in seiner vollkommenen Analogie mit dem Paranitrophenyllactamid, von dem Basler*) kürzlich durch eine eingehende Untersuchung den Nachweis geliefert hat, dass ihm in der That die durch den Namen ausgedrückte Constitution zukommt. Auf die Einzelheiten der interessanten Basler'schen Arbeit kann ich hier nur verweisen. Vergleicht man nun Basler's Lactamid mit dem von mir erhaltenen, so kann es keinen Augenblick zweifelhaft sein, dass beide in dieselbe Klasse gehören, denn ihre Analogie ist, was Eigenschaften sowohl wie Bildungsweisen betrifft, eine nahezu vollkommene.

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVII, 1494.